

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭58—91463

⑤ Int. Cl.<sup>3</sup>  
G 03 G 9/08  
H 01 F 1/11

識別記号

庁内整理番号  
6715—2H  
7354—5E

⑬ 公開 昭和58年(1983)5月31日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 3 頁)

⑭ 磁性トナー

① 特 願 昭56—189662

② 出 願 昭56(1981)11月26日

⑦ 発 明 者 内出仁志  
東京都大田区下丸子3丁目30番  
2号キャノン株式会社内

⑧ 発 明 者 長谷川哲男  
東京都大田区下丸子3丁目30番

2号キャノン株式会社内

⑨ 発 明 者 末松浩之  
東京都大田区下丸子3丁目30番  
2号キャノン株式会社内

⑩ 出 願 人 キャノン株式会社  
東京都大田区下丸子3丁目30番  
2号

⑪ 代 理 人 弁理士 谷山輝雄 外3名

明 細 書

1. 発明の名称

磁性トナー

2. 特許請求の範囲

表面をアルミナ処理した磁性微粉を含有すると  
を特徴とする磁性トナー。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、電子写真、静電記録、静電印刷等に  
於ける静電荷像を現像するための現像剤に関する。  
さらに詳しくは、環境安定性に優れた磁性-成分  
トナーに関する。

従来、電子写真法としては米国特許第2,297,691  
号明細書等、多数の方法が知られているが、一般  
には光導電性物質を利用し、種々の手段により感  
光体上に電氣的潜像を形成し、次いで該潜像を現  
像粉(以下トナーと称す)を用いて現像し、必要  
に応じて紙等の転写材にトナー画像を転写した後、  
加熱、圧力あるいは溶剤蒸気などにより定着し複  
写物を得るものである。またトナー画像を転写す  
る工程を有する場合には、通常感光体上の残余の

トナーを除去するための工程が設けられる。

電氣的潜像をトナーを用いて可視化する方法は、  
例えば米国特許第2,874,063号明細書に記載  
されている磁気ブラシ法、同2,618,552号明  
細書に記載されているカスケード現像法及び同  
2,221,776号明細書に記載されている粉末噴  
法、米国特許第3,909,258号明細書に記載さ  
れている導電性の磁性トナーを用いる方法、特公  
昭41-9475号公報等に記載されている種々  
の絶縁性の磁性トナーを用いる方向などが知られ  
ている。

これらの現像法に使用されているトナーとして  
は、磁性体微粒子を、天然あるいは合成樹脂中に  
分散させた微粒子が使用されている。

又特開昭54-42141号公報に開示された  
いわゆるジャンピング現像法の改良された方法は  
高抵抗磁性-成分現像の多くの難点を克服する新  
規なプロセスとして注目されているが、この現像  
法は現像スリーブとトナーが接触摩擦帯電するこ  
とにより潜像を現像するための荷電をトナーに与

える方法を含むが、トナーの帯電極性、帯電量はこの現像法の大きな変動要因となっている。

この帯電量は雰囲気及びそれに付随するトナーやスリーブの状態に応じて変化する。その結果は主としてラインのシャープネス、画像濃度、文字周辺のトビテリなどとなって現われるが、特に高湿度時にはトナーの吸湿又は吸着水分により帯電性が阻害され、画像濃度の低下、画像の粗れ等の多くの問題がおきる。この高湿時のトナーの摩擦帯電性の変動は磁性体微粒子の吸湿による摩擦帯電性の変動が大きな要因を占めている。つまり、一般に磁性トナーに使用されている磁性微粒子は鉄の酸化物であり、それ自体が親水性を有している上に、製造時に混在したイオン等が吸湿性を示し、この吸湿によって摩擦帯電性が大きく変動するものと考えられる。そこで、磁性微粒子を親水性にしてみよう試みもなされ、代表的なものにチタネートカップリング処理があるがチタネートカップリング剤が高価であり、処理された磁性体が高価になってしまうという欠点がある。

アルミニウムを酸化アルミニウムにする。

この反応においては大部分が、通常の四三酸化鉄を製造する工程であり水酸化アルミニウム析出、水洗の工程がふえるだけで簡単である。又、硫酸アルミニウムも安価な材料であり安価に磁性体粒子を製造することが可能である。又、アルミナ処理によって得られた磁性体の表面状態、又、磁性体との結合状態はさだかではないが、磁性体重量に対し、数%以下のアルミナにより磁性体表面が被覆されていると考えられ、未処理の磁性体に対してBET法( $N_2$ )による表面積の増加、及び磁性体の抵抗値の上昇、又、抵抗値の印加電圧依存性が減少するといった特徴がある。

このアルミナ処理した磁性体を使用した磁性トナーは、磁性体の抵抗値が高く、磁性体表面にアルミナが存在することにより磁性体の親水性が弱くなることから、環境安定性に優れ、特に高湿時におけるコピー画像の変動が小さい。

又、アルミナ処理することにより、磁性体微粒子の表面積が無処理のものに比べて増大する等の

本発明者らは上記の如き欠点を克服すべき鋭意研究の結果アルミナにより表面処理された磁性体を使用することにより、高湿度下においても摩擦帯電性の変動の少ない磁性トナーを得られることを見い出した。

即ち本発明の目的は環境変化に伴うコピー画像の変動のない磁性トナーを得ることにある。

さらに本発明の他の目的は安価で簡単な処理で上記目的に適した磁性体を得ることとあり、その要旨とするところは表面をアルミナ処理した磁性微粉を含有することを特徴とする磁性トナーにある。

本発明においてアルミナ処理を施した磁性体とは例えば $\alpha$ - $Fe_2O_3$  (Hematite) 微粒子を硫酸アルミニウム水溶液中に分散し、この分散溶液中に水酸化カリウム溶液を加え $\alpha$ - $Fe_2O_3$  粒子表面に水酸化アルミニウムを析出させる。その後この磁性体を沈降又はろ過し、水洗した後還元雰囲気中で400℃に加熱し $\alpha$ - $Fe_2O_3$ を四三酸化鉄( $Fe_3O_4$ )に還元すると同時に粒子表面の水酸化

磁性体微粒子の表面性の変化によりトナーバインダー樹脂中への磁性体微粒子の分散が良くなるという効果も認められる等の利点がある。

本発明のトナーの結着樹脂として、通常トナー用バインダーとして使用される樹脂は全て使用できるが例えばポリスチレン、ポリP-クロルスチレン、ポリビニルトルエンなどのスチレン及びその置換体の単重合体、スチレン-P-クロルスチレン共重合体、スチレン-プロピレン共重合体、スチレン-ビニルトルエン共重合体、スチレン-ビニルナフタリン共重合体、スチレン-アクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリル酸エチル共重合体、スチレン-アクリル酸ブチル共重合体、スチレン-アクリル酸オクチル共重合体、スチレン-メタアクリル酸メチル共重合体、スチレン-メタアクリル酸エチル共重合体、スチレン-メタアクリル酸ブチル共重合体、スチレン- $\alpha$ クロルメタクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-ビニルメチルエーテル共重合体、スチレン-ビニルエチルエーテ

ル共重合体、スチレン-ビニルメチルケトン共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-イソプレン共重合体、スチレン-アクリロニトリル-インデン共重合体、スチレン-マレイン酸共重合体、スチレン-マレイン酸エステル共重合体などのスチレン系共重合体、ポリメチルメタクリレート、ポリブチルメタクリレート、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル、ポリウレタン、ポリアミド、エポキシ樹脂、ポリビニルアセタール、ポリアミド、ポリアクリル酸樹脂、ロジン、変性ロジン、テルペン樹脂、フェノール樹脂、脂肪族又は脂環族炭化水素樹脂、芳香族系石油樹脂、塩素化パラフィン、パラフィンワックスなどが単独或いは混合して使用できる。

また、着色剤、荷電制御剤、定着助剤、ケーキング防止剤等の添加剤としては、従来公知のものは全て使用できるが例えばカーボンブラック、各種染料、可塑剤、コロイド状シリカ、タルク、などがある。

(日本シリカ製ニブシルF)を常温硬化型シリコンレジンワニスで造粒、粉碎し、200メッシュ以下としたものをトナーに対し30wt%添加混合し、負荷電性のPVKドラムを装置し、負の静電荷像できる様に改造したNP-120(キャノン製電子複写機)を使用し作像した処、実施例1、比較例1共に画像濃度1.2程度の良質な画像が得られた。次に30℃、85%の高温高湿の条件下で作像を行った処、実施例1では画像濃度1.0～1.1の鮮明な画像が得られたが、比較例1では、画像濃度0.5～0.6の不鮮明な粗い画像しか得られなかった。

#### 実施例2

実施例1で使用したアルミナ処理磁性体を50重量部、スチレン-アクリル樹脂(IONAC社製X-230)100重量部、負荷電制御剤(ポントロンE-81,オリエント化学製)2重量部を使用し、実施例1と同様にして5～25μの磁性トナーを得、これを実施例2とした。又比較例1の磁性体以外は実施例2と同様にして比較例2の磁

以下実施例によってさらに具体的に説明するが本発明がこれによって限定されるものではない。

#### 実施例1

明細書中に開示された方法で表面にアルミナ処理を施し保磁力 $H_c$  1440 $\sigma$ 、飽和磁化 $\sigma_s$  81.7 emu/gr、 $pH$  5.3、BET 表面積 7.7 m<sup>2</sup>/grの磁性体を得た。この磁性体50重量部、スチレン-アクリル-カスターワックス-エチレン-エチルアクリレート(30:20:30:20重量比)のグラフト重合体(分子量35000)100重量部、正荷電性制御剤(ニグロシン染料)2重量部を2本ロールミルで熔融混練し、冷却後粗粉碎し、ジェットミルにて微粉碎した後、周知の風力分級機で分級し、5～25μの磁性トナーを得た。一方実施例1の磁性体と同様の原料( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)を使用し、アルミナ処理をしない磁性体( $H_c$ : 1440 $\sigma$ 、 $\sigma_s$  85.0 emu/gr、 $pH$  5.55、BET 表面積 5.5 m<sup>2</sup>/gr)を用い、実施例1と同様にして磁性トナーを作製し比較例1とした。この比較例1及び実施例1の磁性トナーにシリカ微粒子

性トナーを得た。この両者のトナーにコロイダルシリカ(日本アエロゾル製R-972)を0.2wt%添加混合し、市販の複写機NP-200J(キャノン製)を使用して作像を行った処、実施例2、比較例2共に画像濃度1.2～1.3程度の鮮明な画像を得た。次に30℃、80%の高温高湿の条件下で作像を行った処、実施例2では、画像濃度1.1～1.0の鮮明な画像を得られたが比較例2では、画像濃度0.6～0.7の不鮮明な画像しか得られなかった。

代理人

谷 山 輝



本 多 小 平



岸 田 正 行



新 部 興 治

